

УДК 547.245.04:543.544(043)

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ

© 2021 г. А. Ю. Созин<sup>a,\*</sup>, В. А. Крылов<sup>b</sup>, О. Ю. Чернова<sup>a</sup>, Т. Г. Сорочкина<sup>a</sup>, А. П. Котков<sup>c</sup>, Н. Д. Гришнова<sup>c</sup>, А. И. Скосырев<sup>c</sup>, Г. В. Пушкарев<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук  
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>b</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет  
просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603600 Россия

<sup>c</sup>АО НПП “Салют”  
ул. Ларина, 7, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: Sozin@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 18.09.2020 г.

Принята к публикации 18.09.2020 г.

Обзор посвящен рассмотрению возможностей метода хромато-масс-спектрометрии в анализе высокочистых летучих гидридов естественного и изотопно обогащенного состава. Обсуждены вопросы, связанные с техникой эксперимента, хроматографическим разделением, идентификацией и количественным определением примесей. Применение данного метода существенно расширило сведения о природе, числе и предельных возможностях определения примесей в летучих неорганических гидридах. Установленные примеси представлены соединениями различных классов. Среди них атмосферные газы, предельные, непредельные, ароматические углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>9</sub>, хлор- и фторсодержащие углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, гомологи гидридов, алкилпроизводные гидридов, силоксаны Si<sub>2</sub>–Si<sub>4</sub>, фторсилоксаны, кислородсодержащие углеводороды, серосодержащие вещества, гидриды других элементов. В изотопно обогащенных гидридах кремния и германия хромато-масс-спектрометрия позволила установить присутствие примесей, являющихся их молекулярными изобарами. Применение хромато-масс-спектрометрии при анализе высокочистых неорганических гидридов позволяет достичь пределов обнаружения примесей 10<sup>-8</sup>–10<sup>-5</sup> мол. %.

**Ключевые слова:** гидриды, примеси, идентификация, масс-спектры, хромато-масс-спектрометрия, предел обнаружения.

DOI: 10.31857/S0044450221030129

Летучие неорганические гидриды – это один из классов соединений водорода. При обычных условиях они находятся в газообразном состоянии [1]. Летучие гидриды применяют при получении простых веществ, соединений в высокочистом состоянии и эпитаксиальных слоев полупроводников. В последнее время растет интерес к изотопно обогащенным гидридам – новым материалам, необходимым для развития передовых высокоточных технологий и фундаментальных научных знаний. Наиболее востребованными гидридами являются силан, герман, арсин, фосфин, сероводород. Изотопно обогащенные силан и герман рассматриваются и используются как предпочтительные материалы в технологиях создания квантового компьютера, спиновой наноэлектроники, радиационно-стойких детекторов ионизирующих излучений, детекторов для исследования двойного бета-распада ядер и поисков

“темной” материи, *p-i-n*-сверхрешеток, для повышения теплопроводности элементов микросхем, в метрологии [2–12].

Фосфин и арсин высокой чистоты используются в качестве исходных материалов при получении фосфидов и арсенидов галлия и индия, для легирования полупроводников IV группы периодической системы, применяющихся в лазерной технике, оптоэлектронике и гелиоэнергетике, для производства сверхвысокочастотных приборов в микроэлектронике [13–15]. Сероводород применяется при получении высокочистого сульфида цинка и других серосодержащих оптических материалов [14, 16–19].

Применяемые в производстве высокотехнологичных функциональных материалов гидриды должны иметь высокую химическую и в ряде случаев изотопную чистоту. Согласно современным требованиям концентрации молекулярных лимити-

тируемых примесей в них не должны превышать  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  мол. %, а в некоторых случаях эти значения могут быть еще ниже [20].

Аттестацию гидридов обычно проводят по небольшому набору примесей, к которым относятся атмосферные газы, углеводороды  $C_1$ – $C_4$ , гидриды других элементов [21–24]. Существующие методики их определения характеризуются пределами обнаружения до  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  мол. %. При разработке новых материалов для фотоники, полупроводниковой техники возникает потребность в более чистых гидридах, охарактеризованных по существенно большому числу примесей и с меньшими пределами обнаружения. Осложняющим обстоятельством при анализе гидридов является использование новых прекурсоров в их синтезе (например, мышьяксо-держащих веществ, получаемых из люизита [25], серы, извлекаемой из природных газообразных углеводородов [26, 27]). Примесный состав получаемых гидридов требует обстоятельного изучения, поскольку может отличаться от характерного для гидридов, полученных из традиционных прекурсоров. Для повышения степени чистоты гидридов при разработке и совершенствовании технологий их глубокой очистки важным является наиболее полный контроль присутствующих в них примесей.

Для определения молекулярных примесей в гидридах наибольшее применение получили методы газовой хроматографии, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии [28, 29]. Аналитические возможности этих методов различны. Использование газовой хроматографии позволяет достичь пределов обнаружения примесей  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  мол. % [28–30]. Масс-спектрометрия позволяет определять до  $10^{-7}$ % примесей в бинарных смесях. При анализе образцов, содержащих большой набор примесей, пределы их обнаружения могут повышаться до  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  мол. % [31, 32]. ИК-спектроскопия позволяет определять в гидридах вещества, имеющие ненулевое значение производной дипольного момента отдельной химической связи по координате на уровне до  $10^{-7}$ – $10^{-3}$  мол. % [30, 33].

Перспективным методом анализа гидридов является хромато-масс-спектрометрия (ХМС). К важнейшим достоинствам ХМС относятся высокая чувствительность регистрации примесей, быстрая и надежная их идентификация, возможность одновременно определять примеси веществ различных классов с низким уровнем концентраций. Такой набор параметров недоступен для близкого по предельным возможностям газохроматографического метода, требующего для этой цели применения различных селективных детекторов.

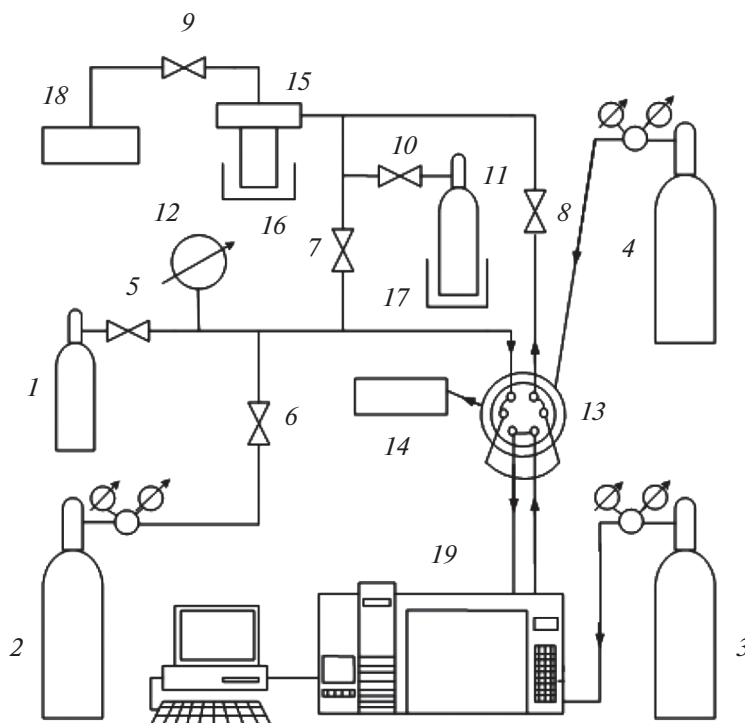
Настоящий обзор посвящен рассмотрению возможностей и особенностей применения метода хромато-масс-спектрометрии для качествен-

ного и количественного анализа высокочистых летучих гидридов.

**Дозирование гидридов в хромато-масс-спектрометр.** Летучие гидриды и многие примеси в них обладают высокими реакционной активностью и токсичностью. Они могут взаимодействовать с материалом системы дозирования проб в аналитический прибор, что в свою очередь может приводить к появлению ложных примесей. Используемые материалы не должны обладать памятью к анализируемым гидридам и примесям в них, выражающейся в появлении фоновых сигналов и снижении аналитических характеристик метода. Они также не должны приводить к потере определяемых примесей. Причиной появления значительных систематических погрешностей при определении примесей также может являться их поступление через прокладочные полимерные материалы [34–36]. Например, диффузия примесей из атмосферы через фторопластовые элементы может приводить к более чем стократному завышению результатов определения азота и кислорода на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  мол. % [34].

Для исключения этих факторов система дозирования в хромато-масс-спектрометр должна быть выполнена из газонепроницаемых химически и каталитически инертных материалов. Таким требованиям удовлетворяют молибденовое стекло, никель, монель, нержавеющая сталь. Они находят наибольшее применение в качестве конструкционных материалов для анализа гидридов [37, 38].

При анализе высокие требования предъявляются к чистоте газа-носителя. Присутствие в нем атмосферных газов, углеводородов, влаги может влиять на правильность определения как одноименных, так и других примесей, а также существенно завышать их пределы обнаружения. Присутствие в газе-носителе воды на уровне  $n \times 10^{-4}$  мол. % и кислорода на уровне  $n \times 10^{-3}$  мол. % приводит к занижению результатов определения взаимодействующих с ними веществ и повышению пределов их обнаружения [37]. Например, вода и кислород активно взаимодействуют с силаном с образованием его оксида и нормируемой примеси дисилоксана [39]. Чтобы исключить возможность химического взаимодействия гидридов, требуются глубокая осушка газа-носителя до уровня концентраций не выше  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  мол. % и удаление из него следов кислорода до уровня не выше  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  мол. %. В настоящее время некоторые марки промышленно выпускаемых технических газов, например He 7.0, содержат не более  $1 \times 10^{-4}$  и  $1 \times 10^{-6}$  мол. % примесей воды и кислорода соответственно [40]. Это позволяет в ряде случаев исключить использование дополнительных систем очистки от примесей этих веществ и упростить схемы аналитического оборудования.



**Рис. 1.** Система дозирования гидридов в хромато-масс-спектрометр [41]. 1 – баллон (ампула) с образцом гидрида, 2 – баллон с промывочным газом (He “70”), 3 – баллон с газом-носителем (He “70”), 4 – баллон с продувочным газом крана-дозатора (He марки Б), 5–10 – вакуумные краны, 11 – приёмный баллон для гидрида, 12 – вакуумметр с классом точности 0.6, 13 – кран-дозатор Valco EH2C6WEZPH-CER5, 14 – блок регулирования расхода обдувочного газа крана-дозатора БПГ-38, 15 – криоловушка, 16, 17 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 18 – форвакуумный насос НВР-16Д, 19 – хромато-масс-спектрометр Agilent 6890/MSD 5973N.

На рис. 1 приведен пример схемы установки, используемой для низкофонового анализа гидридов [41]. Ее газовые коммуникации выполнены из нержавеющей стали – химически инертного материала. Дозирование пробы осуществляется автоматическим краном-дозатором, функционирующим в атмосфере защитного газа. Особенностью системы является то, что она замкнутая и вакуумируемая. Оставшиеся в системе напуска после дозирования гидриды конденсировали в приемных баллонах для дальнейшего использования. Таким образом, их расход на анализ ограничивался величиной дозируемого объема и давления и не превышал  $2 \times 10^{-4}$  г, что важно при анализе дорогостоящих изотопно обогащенных веществ. В работах [42, 43] реализованы эффективные системы дозирования, используемые при хромато-масс-спектрометрическом анализе высокочистого арсина и силана. Их газовые коммуникации и вентили также выполнены из нержавеющей стали. Использование подобных систем позволяет надежно определять примеси на уровне  $10^{-8}$ – $10^{-5}$  мол. % [42–46].

Арсин, фосфин, герман и сероводород при хранении в баллонах в зависимости от их количества и температуры могут представлять собой двухфазные системы, состоящие из пара и жид-

кости [1]. Находящиеся в них примеси распределяются между фазами. В связи с этим важно, из какой фазы проводится отбор пробы. Пробоотбор из паровой фазы проводить удобнее, но если значение коэффициента распределения примесей велико, то, как показано в работах [47–50], величина систематической погрешности их определения может достигать сотен процентов. Погрешность может уменьшаться при пробоотборе из жидкости, но даже в случае умеренных значений коэффициентов распределения она может превышать 20%. Осложняющий фактор при анализе двухфазных систем – необходимость знать точное соотношение объемов газовой и жидкой фаз, что не всегда возможно. Погрешность, связанная с пробоотбором, может быть устранена переводом образца в однофазное состояние, в противном случае распределение примесей между фазами следует принимать во внимание при расчете их общих концентраций в баллоне [34, 47, 50].

**Хроматографическое разделение примесей.** В первых работах по ХМС-анализу гидридов для разделения веществ использовали насадочные хроматографические колонки. В работе [51] для анализа силана применили насадочную хроматографическую колонку 13.72 м × 3.175 мм с сорбен-

том 28% DC 200 на Chromosorb PAW. Это позволило определять углеводороды  $C_1$ – $C_2$ , некоторые гидриды и алкилпроизводные силана. В работе [52] в силане для определения атмосферных газов и оксида углерода (II, IV) использовали колонку длиной 2 м с сорбентом Porapak Q.

С развитием капиллярной хроматографии возможности метода хромато-масс-спектрометрии для анализа гидридов существенно возросли. Этому способствовали следующие факторы [47, 53–55]:

1. Меньшая суммарная внутренняя поверхность капиллярных колонок, более высокая чистота их материала ( $SiO_2$ ) и его химическая стойкость благоприятствовали высокочувствительному определению агрессивных веществ.

2. Появилась возможность достижения необходимого разрешения хроматографических пиков веществ благодаря большей эффективности капиллярных колонок.

3. Меньшая емкость колонок позволяла проводить анализ при более низких температурах, что снижало вероятность химических превращений с участием разделяемых веществ.

4. Повысилась экспрессность разделения примесей.

5. Увеличилась воспроизводимость режима разделения из-за меньшей тепловой инерции капиллярных колонок.

6. Отсутствие пористого зернистого наполнителя колонок резко уменьшило размывание тыла хроматографической полосы вещества-основы и позволило заметно снизить пределы обнаружения примесей с более высокими температурами кипения.

Авторы работы [56] с использованием варианта газожидкостной хроматографии и капиллярной колонки SE-30 длиной 30 м с неподвижной фазой метилсиликоновым эластомером определили в фосфине и арсине новые примеси, имеющие достаточно высокие температуры кипения. Среди них углеводороды  $C_4$ – $C_6$ , бензол, толуол, ряд хлор- и кислородсодержащих углеводородов. Выполнено разделение примесей хлорсиланов, хлористого водорода, циклотетрасилоксана в силане на капиллярной колонке с фазой DB-1 (диметилполисилоксан) [57]. Для определения в германе его гомологов, в арсине германа и в фосфине сероводорода использовали колонку DB-1 100 м и 200 м  $\times$  0.53 мм  $\times$  5 мкм [58].

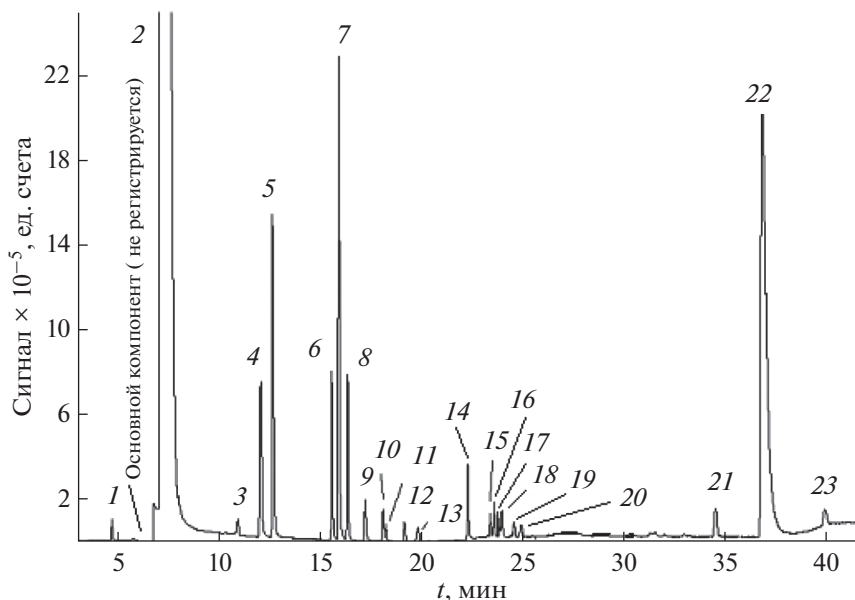
Примесный состав гидридов представлен в основном веществами с низкими температурами кипения (от  $-196^\circ C$  для  $N_2$ ) [59]. Использование WCOT-колонок во многих случаях не позволяет достичь приемлемого разрешения таких веществ. Для хроматографического разделения подобных примесей наиболее подходящим является вариант газоадсорбционной хроматографии [60]. Су-

щественным аргументом в пользу выбора этого варианта хроматографирования гидридов является более высокая (до порядка и выше) эффективность разделения низкокипящих примесей. Например, в случае применения пленочных колонок DB-1 100 м и 200 м  $\times$  0.53 мм  $\times$  5 мкм эффективность хроматографического разделения примесей  $SiH_4$ ,  $GeH_4$ ,  $PH_3$ ,  $H_2S$ ,  $AsH_3$  составляет 80–400 тг/м [58]. При использовании адсорбционной PLOT-колонки GS-GasPro 60 м  $\times$  0.32 мм с силикагелем в качестве сорбента их эффективность находится на уровне 1100–4000 тг/м [41, 44, 45], что позволяет реализовать более низкие пределы обнаружения примесей. Использование WCOT-колонок длиной 100, 200 м по сравнению с более короткими PLOT-колонками приводит к увеличению времени элюирования примесей и продолжительности анализа образцов, что в случае рутинных анализов не всегда приемлемо.

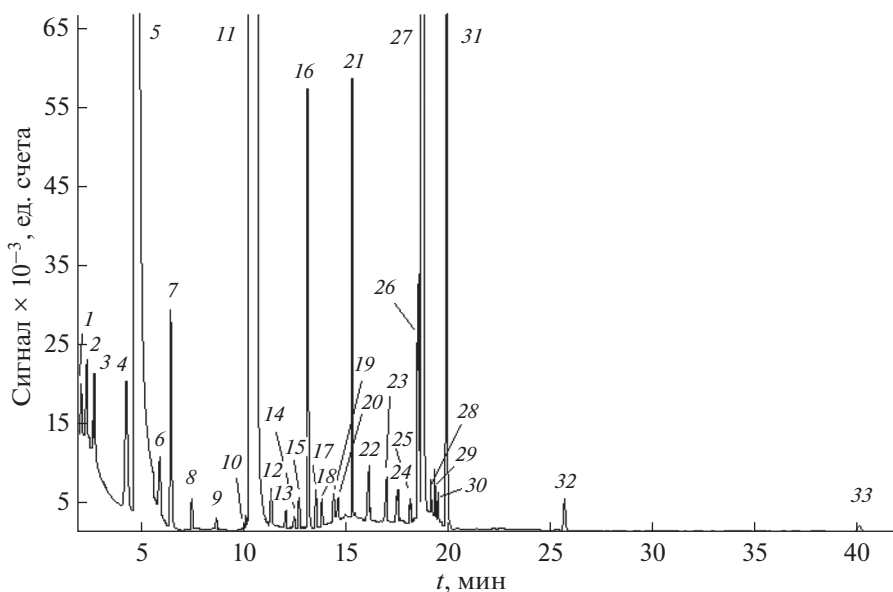
Появление капиллярных адсорбционных колонок позволило решить многие трудные задачи, связанные с хроматографическим разделением низкокипящих веществ. Возросли возможности определения в гидридах наиболее трудноудаляемых примесей (атмосферных газов, углеводородов  $C_1$ – $C_3$ , гидридов других элементов) [41, 42, 58, 61]. Использование данных колонок позволило также успешно определять и высококипящие вещества (углеводороды до  $C_{10}$ , ароматические углеводороды и др.) [42, 45, 46, 58].

Применение адсорбционных колонок GS-CarbonPLOT 25 м  $\times$  0.32 мм  $\times$  0.25 мкм с углеродным сорбентом, GS-GasPro 60 м  $\times$  0.32 мм с сорбентом политриметилсилилпропином (ПТМСП) 25 м  $\times$  0.26 мм,  $df = 0.25$  мкм [62] позволило определить в сероводороде, фосфине, арсине, германе и силане естественного и изотопно обогащенного состава до 60 примесных веществ [41, 42, 44–46, 61, 63–67]. Использование колонки GS-CarbonPLOT дает возможность надежно определять в германе трудноразделяемую с ним примесь этана [61], а применение колонки с ПТМСП позволило определить в силане примеси дисилана и дисилоксана [68]. Примеры хроматограмм германа и фосфина, полученных с использованием колонок GS-Gaspro и с ПТМСП приведены на рис. 2 и 3. Видно, что их применение позволяет разделять большое число низкокипящих и высококипящих веществ. Таким образом, для определения широкого класса примесей в гидридах использование капиллярных PLOT-колонок с различными сорбентами является наиболее перспективным.

**Идентификация примесей.** Информация о примесном составе гидридов складывается из данных масс-спектрометрического детектирования и параметров хроматографического разделения. В основе идентификации веществ, базирующейся на масс-спектрометрических данных, лежит сравне-



**Рис. 2.** Хроматограмма  $\text{PH}_3$ , обогащенного примесями с более высокими температурами кипения. Колонка GS-Gas-Pro 60 м × 0.32 мм [45]: 1 –  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и Ar, 2 –  $\text{AsH}_3$ , 3 –  $\text{COS} + \text{C}_2\text{H}_2$ , 4 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 5 –  $\text{H}_2\text{S}$ , 6 –  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , 7 –  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 8 –  $\text{C}_3\text{H}_4$  (пропадиен), 9 – *изо*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 10 – *н*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 11 –  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , 12 –  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ , 13 –  $\text{CS}_2$ , 14 –  $\text{C}_4\text{H}_8$  (бутен-1), 15 –  $\text{C}_4\text{H}_8$  (*транс*-бутен-2), 16 –  $\text{C}_4\text{H}_8$  (*цис*-бутен-2), 17 –  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (2-метилбутан), 18 –  $\text{C}_4\text{H}_8$  (2-метилпропен-1), 19 – *н*- $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , 20 – *транс*-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , 21 –  $\text{CHCl}_3$ , 22 – 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , 23 –  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ .



**Рис. 3.** Хроматограмма  $\text{GeH}_4$ . Колонка с сорбентом ПТМСП 25 м × 0.26 мм,  $df = 0.25$  мкм [69]: 1 –  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 2 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 3 –  $\text{CH}_3\text{GeH}_3$ , 4 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , 5 –  $\text{GeH}_3\text{Cl}$ , 6 – *изо*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 7 –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 8 – *н*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 9 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeH}_3$ , 10 –  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ , 11 –  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ , 12 – 1,1,2- $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2\text{H}$ , 13 – *цис*-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , 14 – 2- $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OCH}_3)$ , 15 –  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , 16 –  $\text{CHCl}_3$ , 17 – *н*- $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , 18 – 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , 19 – 1,1,2- $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ , 20 –  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ , 21 –  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 22 –  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , 23 – *н*- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , 24 – 1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ , 25 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ge}_2\text{H}_5$ , 26 –  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , 27 –  $\text{Ge}_3\text{H}_8$ , 28 –  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , 29 – *изо*- $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , 30 –  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  3-метилгексан, 31 – *н*- $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , 32 – *н*- $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , 33 – *н*- $\text{C}_9\text{H}_{20}$ .

ние экспериментальных масс-спектров электронной ионизации с библиотечными. В настоящее время наиболее востребованными являются электронные библиотеки NIST [70] и Wiley [71].

Масс-спектры некоторых гомологов, алкилпроизводных гидридов, алкилпроизводных гомологов гидридов, силоксанов, фторсилоксанов отсутствуют в этих источниках. Масс-спектры этих

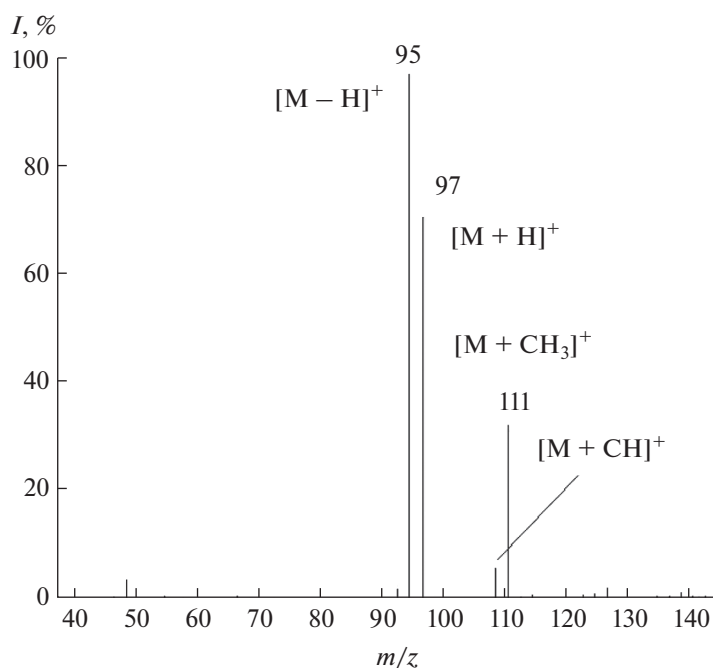


Рис. 4. Масс-спектр положительной химической ионизации ( $\text{Si}_2\text{OFH}_5$ ). Молекулярный ион  $M = 96$ .

веществ с естественным и изотопно обогащенным составом приведены в работах [42, 45, 51, 59, 63–65, 67, 72–77]. При отсутствии литературных данных примеси можно идентифицировать на основе анализа их экспериментальных масс-спектров. В этом случае используют основные закономерности интерпретации масс-спектров и наиболее вероятные пути фрагментации предполагаемых ионов [78, 79]. Таким образом в силане, германе естественного и изотопно обогащенного состава, а также в арсине и фосфине идентифицированы примеси гомологов ( $\text{Э}_2\text{—Э}_3$ ), алкилпроизводных гидридов (алкил –  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ), силоксанов и фторсилоксанов ( $\text{Si}_2\text{—Si}_4$ ) [42, 45, 46, 63–65, 67, 76, 77]. Для некоторых соединений при электронной ионизации пики молекулярных ионов могут отсутствовать или быть малоинтенсивными. В этом случае установление молекулярной массы и идентификация могут быть затруднительными. Информацию о массе молекулярного иона можно получить при химической ионизации с регистрацией положительно заряженных ионов [78–81]. На рис. 4, 5 приведены масс-спектры положительной химической (газ-реактант –  $\text{CH}_4$ ) и электронной ионизации установленной в силане примеси  $\text{Si}_2\text{OFH}_5$ , масс-спектр которой отсутствует в известных базах данных [63]. Информация о молекулярной массе исследуемых веществ, полученная при интерпретации масс-спектра химической ионизации, и дальнейшее рассмотрение масс-спектра электронной ионизации

позволяют идентифицировать неизвестные соединения.

Важным параметром, использование которого может быть существенным дополнением для идентификации примесей, является их время удерживания в хроматографической колонке. Благодаря сравнению с известными параметрами удерживания определяемых веществ, во многих случаях удается повысить надежность идентификации примесей изомеров, масс-спектры которых могут быть похожими.

Важной особенностью метода является возможность идентификации веществ, имеющих близкие времена удерживания и очень низкое разрешение хроматографических пиков. В этом случае вычитают пики масс-спектра соседнего компонента из масс-спектра рассматриваемого вещества [42, 76].

Использование хромато-масс-спектрометрии, в отличие от наиболее часто применяемого для анализа гидридов метода газовой хроматографии, позволяет по масс-спектрам оценить изотопный состав примесей. Так, установлено, что в изотопно обогащенных силанах и германах примеси гомологов, алкилпроизводных этих гидридов, силоксанов обогащены теми же изотопами Si и Ge, что и основной компонент [63–65, 67, 76, 77]. В этих гидридах также были идентифицированы примеси со смещенным изотопным составом – Xe,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ . Рассмотрение их масс-спектров и определение молекулярных масс позволило впервые доказать протека-

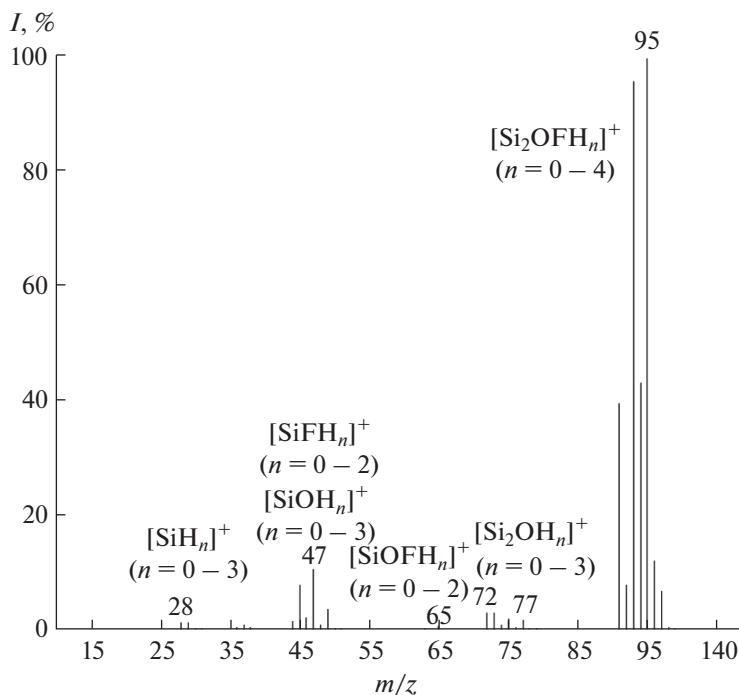


Рис. 5. Масс-спектр  $\text{Si}_2\text{OFH}_5$  [63].

ние процесса накопления изобарных примесей при изотопном обогащении германа (в  $^{72}\text{GeH}_4 - ^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$ , в  $^{73}\text{GeH}_4 - ^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{33}\text{S}$ , в  $^{74}\text{GeH}_4 - ^{12}\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $2\text{-C}_3\text{H}_7^{35}\text{Cl}$ ,  $\text{C}^{32-34}\text{S}_2$ ) и примесей  $^{32}\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_3^{37}\text{Cl}$  при изотопном обогащении  $^{28}\text{SiF}_4$ , применяемого при синтезе  $^{28}\text{SiH}_4$ . Для повышения надежности идентификации примесей со смешанным изотопным составом, масс-спектры которых отсутствуют в базах данных, перспективным является дополнительное использование газохроматографического метода с применением селективных детекторов. Например, применение в работе [77] пламенно-фотометрического детектора позволило подтвердить присутствие в германе примеси сероуглерода. Все работы по анализу гидридов методом ХМС выполнены с применением квадрупольных масс-анализаторов, имеющих низкое разрешение – Agilent 6890/5973N, Intersmat IGS 131/Riber AQX 156, Hewlett–Packard 5890/5970B [41, 51, 57]. Использование масс-спектрометрических детекторов высокого разрешения также может повысить возможности идентификации таких примесей и способствовать более надежному определению степени их изотопного обогащения.

Применение метода хромато-масс-спектрометрии для анализа гидридов естественного и изотопно обогащенного состава позволило идентифицировать более широкий круг примесей по сравнению с другими методами: атмосферные газы, предельные, непредельные, ароматические

углеводороды  $\text{C}_1\text{--C}_9$ , хлор- и фторсодержащие углеводороды  $\text{C}_1\text{--C}_4$ , гомологи гидридов  $\text{Э}_2\text{--Э}_5$ , алкилпроизводные гидридов (алкил –  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ), алкилпроизводные гомологов гидридов ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ge}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{As}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}_2\text{H}_3$ ), силоксаны  $\text{Si}_2\text{--Si}_4$ , фторсилоксаны, кислородсодержащие углеводороды (ацетон  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , этилацетат  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $2\text{-C}_3\text{H}_7(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , 1,4-диоксан  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , 2-бутанон  $2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), серосодержащие вещества ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{CS}_2$ , тиофен  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ , 2-метилтиофен  $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$ , 3-метилтиофен  $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$ , 2-этилтиофен  $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}$ , 3-этилтиофен  $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , изопропантиол *изо*- $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$ ,  $\text{SF}_6$ ), гидриды других элементов. В  $\text{H}_2\text{S}$  этим методом идентифицировано 26 примесных веществ, в  $\text{PH}_3$  – 58, в  $\text{AsH}_3$  – 62, в  $\text{GeH}_4$ ,  $^{72}\text{GeH}_4$ ,  $^{73}\text{GeH}_4$ ,  $^{74}\text{GeH}_4$ ,  $^{76}\text{GeH}_4$  – 57, в  $\text{SiH}_4$ ,  $^{28}\text{SiH}_4$ ,  $^{29}\text{SiH}_4$ ,  $^{30}\text{SiH}_4$  – 71 [42, 44–46, 51, 56, 63].

**Количественное определение.** Для определения концентраций примесей в гидридах наиболее надежным является метод, основанный на использовании стандартных образцов, однако для гидридов они пока отсутствуют. Применение метода добавок предусматривает добавление веществ с известными концентрациями в пробы высокоочищенных гидридов, что может привести к их загрязнению другими примесями. Использование такого подхода требует дополнительного применения газосмесительного оборудования, что в случае ру-

**Таблица 1.** Примеси, установленные в сероводороде, фосфине, арсине, силане и германе с естественным и изотопно обогащенным составом с использованием метода хромато-масс-спектрометрии, и их пределы обнаружения ( $c_{\text{мин}}$ )

Примесь	$c_{\text{мин}}$ , мол. %
$N_2$ , $O_2$ , Ar, CO, $CO_2$ , $N_2O$ , Xe, Kr	$(0.003-1) \times 10^{-4}$ [43, 44, 46, 61, 66, 68, 69, 77]
$SiH_4$ , $H_2S$ , $PH_3$ , $AsH_3$ , $GeH_4$	$(0.2-5) \times 10^{-6}$ [46, 51, 58, 61, 65, 67, 69, 77, 90-92]
$GeH_3Cl$	$2 \times 10^{-6}$ [46, 65, 67, 90]
Углеводороды $C_1-C_9$	$(0.02-1) \times 10^{-5}$ [44, 46, 51, 61, 65, 67-69, 77, 90-92]
Фтор- и хлорсодержащие углеводороды $C_1-C_4$	$(0.2-4) \times 10^{-6}$ [46, 65, 67, 68, 90, 91]
Алкилпроизводные гидридов и их гомологов	$(0.3-4) \times 10^{-6}$ [46, 51, 65, 68, 69, 90, 91]
$Si_2H_6O$ , $Si_3H_8O_2$ , <i>изо</i> - $Si_4O_3H_{10}$ , <i>н</i> - $Si_4O_3H_{10}$ , $Si_2OH_4F_2$ , $Si_2OH_5F$ , $Si_3O_2H_6F_2$ , $Si_3O_2H_7F$	$(2-20) \times 10^{-7}$ [46, 51, 68]
Гомологи гидридов $\Xi_2-\Xi_5$	$(2-50) \times 10^{-7}$ [46, 65, 67-69, 77, 90, 91]
$SO_2$ , COS, $CH_3SH$ , $CS_2$ , $C_4H_4S$ (тиофен), $C_5H_6S$ (2-метилтиофен), $C_5H_6S$ (3-метилтиофен), $C_6H_8S$ (2-этилтиофен), $C_6H_8S$ (3-этилтиофен), $SO_2F_2$ , $(CH_3)_2S$ , <i>изо</i> - $C_3H_8S$ (изопропантол), $SF_6$	$(0.09-5) \times 10^{-6}$ [44, 46, 65, 67, 77, 91]
$(CH_3)_2CO$ (ацетон), $CH_3OH$ , $C_4H_8O_2$ (этилацетат), $2-C_3H_7(OCH_3)$ , $CH_3C(O)OC_2H_5$ , $CH_3C(O)OCH_3$ , $(C_2H_5)_2O$ , $C_4H_8O_2$ (1,4-диоксан), $2-C_4H_8O$ (2-бутанон)	$(1-6) \times 10^{-6}$ [46, 65, 67, 69, 90]
Хлорсиланы, HCl	$1 \times 10^{-4}$ [57]

тинных анализов не всегда приемлемо. Метод абсолютной градуировки лишен таких недостатков и поэтому нашел наиболее широкое применение при хромато-масс-спектрометрическом анализе гидридов. Он основан на применении образцов сравнения, выпуск которых обеспечивает целый ряд фирм. В качестве основного компонента в этом случае обычно используют инертный газ.

Многие вещества, присутствующие в виде примесей в гидридах, недоступны в индивидуальном состоянии, поскольку методики их синтеза пока не разработаны. К таким веществам, например, относятся гомологи гидридов, алкилпроизводные гидридов и их гомологов, силоксаны, фторированные силоксаны. Отсутствие этих веществ приводит к невозможности приготовления образцов сравнения и оценки их содержания в исследуемых образцах. Для определения концентраций этих веществ предложено использовать их полные сечения ионизации [68]. В этом случае применяют зависимость чувствительности детектирования от величин полного сечения ионизации веществ-примесей, которые приведены, например, в работах [82-84] или могут быть рассчитаны согласно рекомендациям [84-89]. Обоснованность такого расчета подтверждена корреляционными зависимостями. При этом погрешность определения коэффициентов чувствительности примесей составляет 25-35% [68].

Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в гидридах проводят с применением

электронной ионизации [78, 79]. В табл. 1 приведены наиболее низкие достигнутые пределы обнаружения примесей в гидридах, полученные в режиме селективного ионного детектирования для массовых чисел с наибольшим соотношением сигнал/шум. Как видно, их значения находятся в интервале  $9 \times 10^{-8}-1 \times 10^{-4}$  мол. %. Во многих случаях они ниже, чем достигнутые с помощью методов ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и газовой хроматографии [28-30].

На пределы обнаружения примесей существенное влияние может оказывать фон от основного компонента. В работах [65, 67, 77] показано, что предел обнаружения арсина, элюирующегося после матричного компонента германа, зависит от его изотопного состава. Это связано с наложением на пики масс-спектра арсина пиков германа с идентичными массовыми числами. Таким образом, в зависимости от изотопного состава анализируемого германа пределы обнаружения арсина составляют  $(2-20) \times 10^{-6}$  мол. %.

Методом, позволяющим понизить пределы обнаружения электрофильных веществ, является химическая ионизация с регистрацией отрицательно заряженных ионов. Так, например, ее использование позволило снизить пределы обнаружения определяемых в гидридах примесей  $SiHCl_3$  и  $1,1,2-C_2F_3Cl_3$  до  $9 \times 10^{-8}$ ,  $C_2HCl_3$  до  $5 \times 10^{-8}$ ,  $C_2Cl_4$  и  $SF_6$  до  $1 \times 10^{-8}$  мол. %. При анализе гидридов перспективно использование масс-спектромет-



рического детектирования с индуктивно связанной плазмой. Так, в работе [57] с применением этого метода достигнуты пределы обнаружения силана, фосфина, сероводорода на уровне  $(2-5) \times 10^{-7}$  мол. %, а германа и арсина на уровне  $(1-2) \times 10^{-9}$  мол. %.

\* \* \*

Практика использования хромато-масс-спектрометрии при анализе высокочистых летучих гидридов естественного и изотопно обогащенного состава показала высокую информативность метода при определении молекулярных примесей, в том числе обладающих близкими к основе температурами кипения. Его применение позволяет оценить изотопный состав определяемых веществ. Использование хромато-масс-спектрометрии существенно расширило сведения о составе и содержании примесей в гидридах. В сероводороде установлено присутствие 26 примесных веществ, в фосфине – 58, в арсине – 62, в германах ( $\text{GeH}_4$ ,  $^{72}\text{GeH}_4$ ,  $^{73}\text{GeH}_4$ ,  $^{74}\text{GeH}_4$ ,  $^{76}\text{GeH}_4$ ) – 57, в силанах ( $\text{SiH}_4$ ,  $^{28}\text{SiH}_4$ ,  $^{29}\text{SiH}_4$ ,  $^{30}\text{SiH}_4$ ) – 71. Эффективным при хромато-масс-спектрометрическом анализе гидридов является использование капиллярных колонок. Их применение в сочетании с известными вариантами масс-спектрометрического детектирования позволяет определять широкий круг примесных веществ с пределами обнаружения  $10^{-8}$ – $10^{-5}$  мол. %.

Авторы выражают благодарность М.Ф. Чурбанову за полезное обсуждение материала, представленного в статье.

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019–2021 годы, № темы 0095-2019-0001.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жигач А.Ф., Стасиневиц Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.
2. Чурбанов М.Ф., Гусев А.В., Буланов А.Д., Потапов А.М. Моноизотопные разновидности кремния и германия с высокой химической и изотопной чистотой // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 2. С. 275.
3. Инюшкин А.В. Теплопроводность изотопно модифицированного кремния: современное состояние исследований // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 5. С. 527.
4. Деточенко А.П., Денисов С.А., Дроздов М.Н., Машин А.И., Гавва В.А., Буланов А.Д., Нежданов А.В., Ежевский А.А., Степихова М.В., Чалков В.Ю., Трушин В.Н., Шенгуров Д.В., Шенгуров В.Г., Абросимов Н.В., Рiemann H. Эпитаксиально выращенные моноизотопные слои Si, Ge и твердого раствора  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ : получение и некоторые свойства // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 3. С. 350.
5. Девятых Г.Г., Буланов А.Д., Гусев А.В., Ковалев И.Д., Крылов В.А., Потапов А.М., Сенников П.Г., Адамчик С.А., Гавва В.А., Котков А.П., Чурбанов М.Ф., Дианов Е.М., Калитеевский А.К., Годисов О.Н., Поль Х.-Й., Беккер П., Риман Х., Абросимов Н.В. Высокочистый монокристаллический моноизотопный кремний-28 для уточнения числа Авогадро // Доклады Академии наук. 2008. Т. 421. № 1. С. 61.
6. Becker P., Friedrich H., Fujii K., Giardini W., Mana G., Picard A., Pohl H.-J., Riemann H., Valkiers S. The Avogadro constant determination via enriched silicon-28 // Meas. Sci. Technol. 2009. V. 20. P. 1.
7. Осетров С.Б. Поиск частиц холодной темной материи с помощью германиевых детекторов: автореф. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: Институт ядерных исследований РАН, 1998. 23 с.
8. Gunter M., Hellmig J., Heusser G., Hirsch M., Klapdor-Kleingrothaus H.V., Maier B., Päs H., Petry F., Ramachers Y., Strecker U.V., Völlinger H.M., Balysh A., Belyaev S.T., Demehin A., Gurov A., Kondratenko I., Kotel'nikov D., Lebedev V.I., Müller A. Heidelberg-Moscow  $\beta$  experiment with  $^{76}\text{Ge}$ : Full setup with five detectors // Phys. Rev. 1997. V. 55. P. 54.
9. Шубин А.Н., Гилев А.Н., Кононов Д.Б., Миськов А.А., Никитина Е.А., Скорынин Г.М., Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Денисов А.Н., Соболевский Н.М., Белогуров С.Г., Корноухов В.Н., Альтман М., Кладвелл А. Новые требования к обогащенным изотопам для экспериментов по изучению безнейтринного двойного  $\beta$ -распада (эксперимент Герда) // Атомная энергия. 2006. Т. 101. № 2. С. 588.
10. Avignone F.T., Brodzinski R.L., Klimenko A.A. Results of the pilot experiment to search for inelastic interactions of WIMPS with  $^{73}\text{Ge}$  // Ядерная Физика. 2000. Т. 63. № 7. С. 1337.
11. Klimenko A.A., Osetrov S.B., Smolnikov A.A., Tretyak V.I., Vasilyev S.I., Zdesenko Yu.G. Experimental limit on the charge non-conserving  $\beta$  decay of Ge-73 // Phys. Lett. B. 2002. V. 535. P. 77.
12. Schoenert S. The GERmanium Detector Array (GERDA) for the search of neutrinoless beta beta decays of Ge-76 at LNGS // Nucl. Phys. Proc. Suppl. 2005. V. 145. P. 242.
13. Бузынин Ю.Н., Гусев С.А., Данильцев В.М., Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Мурель А.В., Хрыкин О.И., Шашкин В.И. Монокристаллические слои GaAs, AlGaAs и InGaAs, полученные методом газофазной эпитаксии их металлоорганических соединений арсенида галлия // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 7. С. 64.
14. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 9. С. 1025.
15. Варганова В.С., Кравченко Н.В., Патрин В.М., Трищенко М.А., Хакуашев П.Е., Чинарева И.В. Особенности спектральной характеристики ультрафиолетовых GaP-фотодиодов на основе барьера Шоттки // Прикладная физика. 2015. № 1. С. 80.

16. *Donadio R.N., Connolly J.F., Taylor R.L.* New advances in chemical vapor deposited (CVD) infrared transmitting materials // *Emerg. Opt. Mater.* 1982. V. 297. P. 65.
17. *Караксина Э.В.* Получение и свойства поликристаллического сульфида цинка для ИК оптики. Дис. ... докт. хим. наук. Н. Новгород: ИХВВ РАН, 2004. 283 с.
18. *Девятых Г.Г., Гавришук Е.М., Иконников В.Б., Яшина Э.В., Дианов Е.М.* Способ получения поликристаллического сульфида цинка. Патент № 2221906 РФ. Заявка 2002134807/15 от 25.12.2002, опубл. 20.01.2004.
19. *Гавришук Е.М., Савин Д.В., Иконников В.Б., Сторожева Т.И.* Получение сульфоселенидов цинка  $ZnS_xSe_{1-x}$  CVD-методом // *Прикладная физика.* 2007. № 5. С. 102.
20. *Чурбанов М.Ф.* Современные задачи химии высокочистых веществ / Тез. докл. XIII Всероссийской конференции "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". Н. Новгород. 28–31 мая 2007 г. С. 3.
21. Сайт фирмы Matheson TriGas: <http://www.matheson.com/> (24.12.2019 г.).
22. Сайт фирмы Praxair: <https://www.praxair.com/> (20.11.2019 г.).
23. Сайт фирмы ХОРСТ: <http://horst.ru> (20.11.2019 г.).
24. Сайт фирмы AZO MATERIALS: <http://www.azom.com/> (20.11.2019 г.).
25. *Турыгин В.В., Смирнов М.К., Березкин М.Ю., Сохадзе Л.А., Степнова Н.П., Томилов А.П., Федоров В.А., Потолоков Н.А.* Физико-химические основы получения высокочистых соединений мышьяка из продуктов детоксикации люизита // *Неорганические материалы.* 2017. Т. 53. № 4. С. 392.
26. *Чурбанов М.Ф., Снопатин Г.Е., Созин А.Ю., Скрипачев И.В.* Молекулярный состав примесей органических веществ в особо чистой сере // *Неорганические материалы.* 2017. Т. 53. № 9. С. 989.
27. *Созин А.Ю., Чурбанов М.Ф., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Скрипачев И.В., Снопатин Г.Е.* Идентификация примесей в высокочистой сере с использованием метода хромато-масс-спектрометрии // *Аналитика и контроль.* 2017. Т. 21. № 3. С. 225.
28. *Крылов В.А.* Анализ высокочистых летучих веществ // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 8. С. 790.
29. *Крылов В.А.* Проблемы анализа высокочистых летучих агрессивных веществ // *Российский химический журн.* 2002 Т. 44. № 4. С. 71.
30. *Чурбанов М.Ф., Карпов Ю.А., Зломанов П.В., Федоров В.А.* Высокочистые вещества. М.: Научный мир, 2018. 994 с.
31. *Николаева Л.Г., Агафонов И.Л.* Возможности определения примесей в летучих неорганических веществах особой чистоты методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии / *Получение и анализ веществ особой чистоты.* М.: Наука, 1978. С. 168.
32. *Зорин А.Д., Агафонов И.Л., Ларин Н.В., Кедяркин В.М., Фролов И.А., Балабанов В.В., Кузнецова Т.С.* Анализ летучих неорганических гидридов на содержание микропримесей газо-хроматографическим и масс-спектрометрическим методами / *Методы получения и анализа веществ особой чистоты.* М.: Наука, 1970. С. 146.
33. *Сенников П.Г., Кошелева И.А., Буланов А.Д., Адамчик С.А., Игнатов С.К.* Изучение примесного состава изотопно-обогащенного германа методом ИК-Фурье спектроскопии высокого разрешения // *Перспективные материалы.* 2011. Специальный выпуск. № 10. С. 93.
34. *Krylov V.A.* Peculiarities of analysis of high-purity volatile aggressive compounds // *GIT Labor. J.* 1998. V. 2. № 2. P. 104.
35. *Krylov V.A., Kuss H.M.* Modern aspects of analytical chemistry // *Telgheder Aachen: Mainz.* 1998. V. 48. P. 255.
36. *Борейко Ю.И., Бусел А.М., Веселов А.И., Липавский В.Н., Павлушков Г.Г., Панина Л.И., Парфенкова Л.Р., Педченко В.Н., Рудич Е.И., Сакодынский К.И., Саханов Г.З., Скибин А.И., Ухабин М.М., Шияпов Р.Т.* Газовый хроматограф для анализа микропримесей влаги. Патент СССР. № 1099277. Заявка 3566112 от 04.03.1983, опубл. 23.06.1984.
37. *Иванова Н.Т., Франгулян Л.А.* Газохроматографический анализ нестабильных и реакционно-способных соединений М.: Химия, 1979. 232 с.
38. *Воротынец В.М., Мочалов Г.М., Суворов С.С., Шишкин А.О.* Газохроматографическое определение содержания примесей постоянных газов, метана, моно- и диоксида углерода в моногермане особой чистоты // *Журн. аналит. химии.* 2010. Т. 65. № 6. С. 648.
39. *Белов Е.П.* Моносилан в технологии полупроводниковых материалов. М.: НИИТЭХИМ, 1989. 37 с.
40. Сайт фирмы НИИ КМ: <http://www.niikm.ru> (12.02.2020 г.).
41. *Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю.* Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в изотопно-обогащенном силане // *Масс-спектрометрия.* 2007. Т. 4. № 2. С. 125.
42. *Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Пушкарёв Г.В., Буланова А.А.* Идентификация примесей в высокочистом арсине методом хромато-масс-спектрометрии // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 5. С. 422.
43. *Morisaco I., Kato T., Ino Y., Schaefer K.* Trace gas detection in high purity gases for semiconductor fabrication with a new GC/MS system // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1983. V. 48. P. 19.
44. *Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю.* Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в сероводороде высокой чистоты с применением газодсорбционных капиллярных колонок // *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66. № 6. С. 629.
45. *Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю., Котков А.П., Пушкарёв Г.В.* Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в фосфине высокой чистоты // *Аналитика и контроль.* 2012. Т. 6. № 2. С. 196.
46. *Созин А.Ю., Буланов А.Д., Чурбанов М.Ф., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Нуштаева Л.Б.* Примесный состав высокочистых изотопно-обогащенных моносилана и моногермана // *Неорганические материалы.* 2017. Т. 56. № 1. С. 3.

47. Крылов В.А. Газохроматографический анализ высокочистых летучих хлоридов. Дис. ... докт. хим. наук. Н. Новгород: ИХВВ РАН, 1991. 518 с.
48. Николаев А.Е., Крылов В.А. О систематической погрешности определения примесей при анализе жидких образцов // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 11. С. 2120.
49. Чурбанов М.Ф., Ежелева А.Е., Снопатин Г.Е. О представительности пробы при анализе образцов гидридов, состоящих из газовой и жидкой фаз // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 12. С. 2218.
50. Ермолаев С.В., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Петухов Г.Г. Поведение примесей ацетилена и двуокси углерода при получении высокочистого фосфина / Тез. докл. XIV Всероссийской конференции "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". Н. Новгород. 30 мая–2 июня 2011 г. С. 168.
51. de Saint Etienne C., Mettes J. Gas phase impurities in silane determined by gas chromatography – mass spectrometry // Analyst. 1989. V. 114. P. 1649.
52. Morisaco I., Kato T., Ino Y., Schaefer K. Trace gas detection in high purity gases for semiconductor fabrication with a new GC/MS system // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1983. V. 48. P. 19.
53. Девятых Г.Г., Крылов В.А. Газохроматографический анализ высокочистых летучих неорганических веществ // Высокочистые вещества. 1987. № 3. С. 35.
54. Крылов В.А. Газохроматографический анализ высокочистых летучих агрессивных веществ // Российский химический журн. 2003. Т. 47. № 1. С. 55.
55. Хайвер К. Высокоэффективная газовая хроматография М.: Мир, 1993. 288 с.
56. Иванова Н.Т., Вислых Н.А., Воеводина В.В. Источник примесей при получении арсина и фосфина // Высокочистые вещества. 1990. № 5. С. 198.
57. Cambria T., McManus J. Identification and removal of impurities in silane and dichlorsilane gas streams // Solid State Technology. 1990. V. 50. P. 95.
58. Geiger W.M., Raynor M.W. Trace analysis of specialty and electronic gases. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. 386 p.
59. Девятых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 206 с.
60. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография М.: Транслит, 2009. 528 с.
61. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Высокочувствительное хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в моногермане высокой чистоты с применением адсорбционной капиллярной колонки с углеродным сорбентом // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 2. С. 23.
62. Берёзкин В.Г., Королёв А.А., Хотимский В.С. Политриметилсилилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии // Доклады Академии наук. 2000. Т. 370. № 2. С. 200.
63. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в силане природного изотопного состава и обогащенном  $^{28}\text{Si}$  // Аналитика и контроль. 2011. Т. 5. № 4. С. 421.
64. Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Буланов А.Д. Исследование примесного состава силана, обогащенного изотопом  $^{29}\text{Si}$ , методом хромато-масс-спектрометрии // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2016. № 9. Т. 82. С. 16.
65. Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Адамчик С.А., Нуштаева Л.Б. Примесный состав моноизотопного германа  $^{73}\text{GeH}_4$  высокой чистоты // Перспективные материалы. 2017. № 4. С. 65.
66. Созин А.Ю., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Аношин О.С., Скосырев А.И., Архипцев Д.Ф., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г. Хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава высокочистого моносилана, полученного из силицида магния // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 5. С. 20.
67. Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Нуштаева Л.Б. Исследование примесного состава моноизотопного германа  $^{72}\text{GeH}_4$  высокой чистоты методом хромато-масс-спектрометрии // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 8. С. 15.
68. Крылов В.А., Созин А.Ю., Зорин В.А., Березкин В.Г., Крылов А.В. Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 4. № 5. С. 281.
69. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Состав молекулярных примесей в высокочистом германе // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1047.
70. Сайт организации NIST: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (5.05.2019 г.).
71. Сайт организации Wiley: <https://onlinelibrary.wiley.com> (5.05.2019 г.).
72. Агафонов И.Л., Девятых Г.Г. Масс-спектрометрический анализ газов и паров особой чистоты М.: Наука, 1980. 336 с.
73. Cheng C.N., Foght D.D. Production of arsine and methylarsines in soil and in culture // Appl. Environ. Microbiol. 1979. V. 38. № 3. P. 494.
74. Kösters J., Diaz-Bone R.A., Planer-Friedrich B., Rothweiler B., Hirner A.V. Identification of organic arsenic, tin, antimony and tellurium compounds in environmental samples by GC-MS // J. Mol. Struct. 2003. V. 661–662. P. 347.
75. Pansar-Kallio M., Korpela A. Analysis of gaseous arsenic species and stability studies of arsine and trimethylarsine by gas chromatography-mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 410. P. 65.
76. Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д. Хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава силана, обогащенного изотопом  $^{30}\text{Si}$  // Перспективные материалы. 2016. № 12. С. 72.
77. Крылов В.А., Созин А.Ю., Буланов А.Д., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Нуштаева Л.Б. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесного состава германа высокой чистоты, обогащенного изото-

- пом  $^{74}\text{Ge}$  // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 25.
78. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
79. *Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С.* Основы масс-спектрометрии органических соединений М.: МАИК Наука/Интерпериодика, 2001. 286 с.
80. *Карасек Ф., Клемент Р.* Введение в хромато-масс-спектрометрию М.: Мир, 1993. 237 с.
81. *Harrison A.G.* Chemical Ionization Mass Spectrometry. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1992. 208 p.
82. *Авакян С.В., Ильин Р.Н., Лавров В.М., Огурцов Г.Н.* Сечения процессов ионизации и возбуждения УФ излучения при столкновениях электронов, ионов и фотонов с атомами и молекулами атмосферных газов. Справочник. Санкт-Петербург: ГОИ, 2000. 365 с.
83. *Beran J.A., Kevan L.* Molecular electron ionization cross sections at 70 eV // J. Phys. Chem. 1959. V. 73. P. 3866.
84. *Lampe F.W., Franklin J.L., Field F.H.* Cross sections for ionization by electrons // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 23. P. 6129.
85. *Fitch W.L.* Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 832.
86. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд. Моск. университета, 1985. 208 с.
87. *Otewos J.W., Stevenson D.P.* Cross-sections of molecules for ionization by electrons // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 3. P. 546.
88. *Pottie R.F.* Cross sections for ionization by electrons. I Absolute ionization cross sections of Zn, Cd, and Te. II Comparison of theoretical with experimental values for atoms and molecules // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 916.
89. *Mann J.B.* Ionization cross sections of the elements calculated from main-square radii of atomic orbitals // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. P. 1646.
90. *Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю., Зорин А.Д.* Хромато-масс-спектрометрический анализ германа высокой чистоты // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 45.
91. *Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю., Котков А.П., Пушкарёв Г.В.* Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в фосфине высокой чистоты с использованием капиллярных адсорбционных колонок // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 452.
92. *Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю., Котков А.П.* Хромато-масс-спектрометрический анализ арсина высокой чистоты // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2010. № 3. Т. 76. С. 13.